

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000660

International filing date: 20 January 2005 (20.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-045521
Filing date: 20 February 2004 (20.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 0 日
Date of Application:

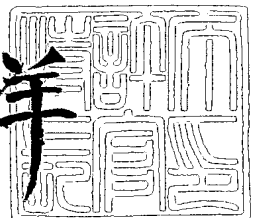
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 4 5 5 2 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 4 5 5 2 1]

出 願 人 東京応化工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 1 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 PTOA-16035
【提出日】 平成16年 2月20日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/039
H01L 21/027
C08K 5/06
C08K 5/10

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 緒方 寿幸

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 松丸 省吾

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 羽田 英夫

【特許出願人】
【識別番号】 000220239
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100089118
【弁理士】
【氏名又は名称】 酒井 宏明

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 036711
【納付金額】 21,000円

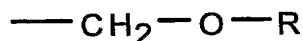
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0217847

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

酸の作用によりアルカリ溶解性が変化し得る高分子化合物であって、
アルカリ可溶性基 (i) を有し、このアルカリ可溶性基 (i) の水酸基の水素原子が、
下記一般式 (1)

【化 1】



(1)

(式中、R は炭素数 20 以下であり、少なくとも 1 種以上の親水性基を有する有機基を表す。) で示される酸解離性溶解抑止基 (ii) で保護されていることを特徴とする高分子化合物。

【請求項 2】

前記アルカリ可溶性基 (i) が、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、およびカルボキシル基から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子化合物。

【請求項 3】

前記アルコール性水酸基に結合している炭素原子に隣接する炭素原子が、少なくとも一つのフッ素原子を有することを特徴とする請求項 2 に記載の高分子化合物。

【請求項 4】

前記一般式 (1) 中、前記親水性基が、カルボニル基、エステル基、アルコール性水酸基、エーテル、イミノ基、アミノ基の中から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の高分子化合物。

【請求項 5】

酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する基材樹脂成分 (A) と、放射線の照射により酸を発生する酸発生剤 (B) とを含有してなるフォトレジスト組成物において、

前記基材樹脂成分 (A) が、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の高分子化合物であることを特徴とするフォトレジスト組成物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のフォトレジスト組成物を用いて基板上にフォトレジスト膜を形成する工程、

前記フォトレジスト膜を露光する工程、

前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】高分子化合物、該高分子化合物を含有するフォトレジスト組成物、およびレジストパターン形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、リソグラフィーによる半導体集積回路のパターニングに用いられる、高分子化合物、少なくとも該高分子化合物を含有するフォトレジスト組成物、およびレジストパターン形成方法に関するもので、詳しくは、波長 300 nm 以下の光源、中でも KrF、ArF、F₂エキシマレーザーを用いた微細パターニングにおいて優れた解像特性を有するフォトレジスト組成物用の高分子化合物、該高分子化合物を含有してなるフォトレジスト組成物およびレジストパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路パターンの微細化は、光リソグラフィーおよびその周辺技術の進歩により達成されてきたといっても過言ではない。この光リソグラフィーは、周知のように、大きく分けて2つの技術に支えられている。一つは、ステッパーやスキャナーと呼ばれる縮小投影露光装置の露光波長や開口数であり、他の一つは、前記縮小投影露光装置によってマスクパターンが転写されることになるフォトレジスト組成物の転写解像性を主体としたレジスト特性である。これらが車の両輪のように作用し合って光リソグラフィーによる半導体集積回路パターンの加工精度を向上させてきた。

【0003】

縮小投影露光装置に用いられる光源は、回路パターンの高解像度化の要請を受けて、ますます短波長化されている。一般に、レジスト解像性約 0.5 μ m では水銀ランプの主要スペクトルが 436 nm の g 線が、約 0.5 ~ 0.30 μ m では同じく水銀ランプの主要スペクトルが 365 nm の i 線が用いられ、約 0.30 ~ 0.15 μ m では 248 nm の KrF エキシマレーザー光が用いられ、約 0.15 μ m 以下では 193 nm の ArF エキシマレーザー光が用いられており、さらなる微細化のために 157 nm の F₂エキシマレーザー光や 126 nm の Ar₂エキシマレーザー光、EUV (極端紫外線 波長 13 nm) の使用が検討されている。

【0004】

一方、フォトレジスト組成物について見てみると、現在では、有機または無機反射防止膜との組み合わせや照明系の工夫もあり、KrF エキシマレーザー光を用いたリソグラフィーにおいて、KrF 用フォトレジストの延命化がなされ、 $\lambda/2$ 以下の約 110 nm を視野に入れたフォトレジスト組成物の開発が行われている。また、ArF エキシマレーザー光を用いたリソグラフィーにおいて、将来の約 90 nm ノード以下の微細パターンの量産に向けて、好適な ArF 用フォトレジスト組成物の提供が望まれている。そして、前記 F₂エキシマレーザーを用いたリソグラフィーは、将来の 65 nm 以下の微細パターンの加工技術を担うものとして注目されており、この F₂エキシマレーザーを用いたリソグラフィーによる微細加工にも十分に適用可能なフォトレジスト組成物の開発が進められている。

【0005】

このような微細パターンを得るには、従来のアルカリ可溶性ノボラック樹脂とキノンジアジド基含有化合物を基本成分としたポジ型フォトレジストでは困難なことから、より短波長の遠紫外線 (200 ~ 300 nm)、KrF、ArF、F₂などのエキシマレーザー、電子線及びX線を利用したレジストの開発が要望されている。かかるレジストとして高解像性が達成される上に、放射線の照射により発生した酸の触媒反応、連鎖反応が利用でき量子収率が1以上で、しかも高感度が達成できる化学増幅型レジストが注目され、盛んに開発が行われている。

【0006】

上記化学増幅型レジストとしては、例えば、下記非特許文献(1-3)に示されるよう

に、フッ素化されたアルコールへの酸解離性保護基としてアセタール基、tert-ブチル基のような3級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基などが知られている。

【0007】

【非特許文献1】T. Hagiwara, S. Irie, T. Itani, Y. Kawaguchi, O. Yokokoji, S. Kodama 著, J. Photopolym. Sci. Technol. 第16巻, 557頁, 2003年.

【非特許文献2】F. Houlihan, A. Romano, D. Rentkiewicz, R. Sakamuri, R. R. Dammel, W. Conley, G. Rich, D. Miller, L. Rhodes, J. McDaniel, C. Chang 著, J. Photopolym. Sci. Technol. 第16巻, 581頁, 2003年.

【非特許文献3】Y. Kawaguchi, J. Irie, S. Kodama, S. Okada, Y. Takebe, I. Kaneko, O. Yokokoji, S. Ishikawa, S. Irie, T. Hagiwara, T. Itani 著, Proc. SPIE, 第5039巻, 43頁, 2003年.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記非特許文献1～3に示された化学増幅型レジストにおいては、レジストパターンの解像性や形状等において十分なものとは言えず、さらなる改善が望まれている。

【0009】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、レジストパターンの解像性や形状に優れる新規な酸解離性溶解抑制基を有する高分子化合物、該高分子化合物を含有してなるフォトリソ組成物およびレジストパターン形成方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

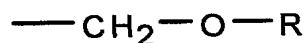
【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するために、フォトリソ組成物用高分子化合物の有するアルカリ可溶性基の保護基として様々な酸解離性溶解抑制基を導入して、それら高分子化合物のレジスト特性について鋭意研究を進めたところ、特定の一般式で表される親水性の酸解離性溶解抑制基を用いた場合にレジストパターンの解像性が向上した微細パターンを形成できること、併せて、導入された親水性基の効果によりレジストパターンの基板への密着性が向上し、アルカリ現像液への親和性向上により現像欠陥が低減することを初めて見だし、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【0011】

本発明は、かかる知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明の第一発明にかかる高分子化合物は、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する高分子化合物であって、アルカリ可溶性基(i)を有し、このアルカリ可溶性基(i)の水酸基の水素原子が、下記一般式(1)

【化1】



(1)

(式中、Rは炭素数20以下であり、少なくとも1種以上の親水性基を有する有機基を表す。)で示される酸解離性溶解抑制基(ii)で保護されていることを特徴とする。このアルカリ可溶性基(i)としては、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、およびカルボキシル基であることが好ましく、アルコール性水酸基の場合、アルコール性水酸基に結合している炭素原子に隣接する炭素原子が、少なくとも一つのフッ素原子を有することを

特徴とするアルコール性水酸基であることがさらに好ましい。

上記一般式中、親水性基としては、カルボニル基、エステル基、アルコール性水酸基、エーテル、イミノ基、アミノ基であることが好ましい。

【0012】

本発明の第二発明にかかるフォトレジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する基材樹脂成分 (A) と、放射線の照射により酸を発生する酸発生剤 (B) とを含有してなり、この基材樹脂成分 (A) が、前述の高分子化合物であることを特徴とする。

【0013】

本発明のレジストパターン形成方法は、このようなフォトレジスト組成物を用いて基板上にフォトレジスト膜を形成する工程、前記フォトレジスト膜を露光する工程、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明にかかる高分子化合物は、特定の一般式で表され、かつ分子内に親水性を有する酸解離性保護基を有することにより、化学増幅型ポジレジストの系においては露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化するため、高解像性の微細パターンを提供することができる。また、レジストパターンの膜べりが防止できる。また、導入された親水性基の効果によりレジストパターンの基板への密着性が向上し、アルカリ現像液への親和性向上により現像欠陥を低減することができる。

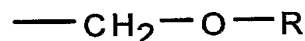
【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に、本発明の実施形態について説明する。

本発明の第一発明にかかる高分子化合物は、それらの分子中のアルカリ可溶性基 (i) の水酸基の水素原子が、下記一般式 (1)

【化2】



(1)

(式中、Rは炭素数20以下であり、少なくとも1種以上の親水性基を有する有機基を表す。)で示される酸解離性溶解抑制基 (ii) で保護されていることを特徴とする。

本発明の高分子化合物を化学増幅型ポジ型レジストの系に用いると、該高分子化合物が上記一般式 (1) で示される親水性の酸解離性基を有することにより、露光前ではアルカリ現像への溶解抑制作用を示し、露光及びPEBプロセス後では脱保護によるアルカリ溶解性を発現し、露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化するため、高解像性の微細パターンを提供することができる。また、レジストパターンの膜べりが防止できる。また、導入された親水性基の効果によりレジストパターンの基板への密着性が向上し、アルカリ現像液への親和性向上により現像欠陥を低減することができる。

【0016】

前記酸解離性溶解抑制基 (ii) は、アルコール性水酸基、カルボキシ基、およびフェノール性水酸基などから選択される少なくとも一つのアルカリ可溶性基 (i) を有する前記高分子化合物の、該アルカリ可溶性基 (i) の水酸基の水素原子を除いた酸素原子に結合している。

【0017】

前記酸解離性溶解抑制基 (ii) は、上記一般式 (1) で表され、式中、親水性基としては、カルボニル基、エステル基、アルコール性水酸基、エーテル、イミノ基、アミノ基であることが好ましい。

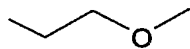
【0018】

このような親水性基を有するRとしては、炭素数20以下であり、少なくとも1種以上

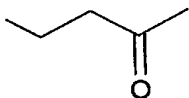
の親水性基を有する有機基であり、下記化学式(2)～(10)であらわされる基を挙げることができる。

【0019】

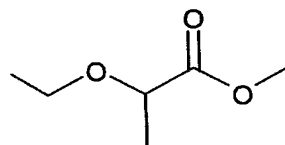
【化3】



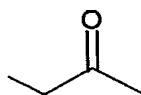
(2)



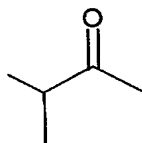
(3)



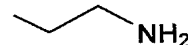
(4)



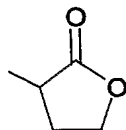
(5)



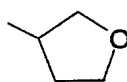
(6)



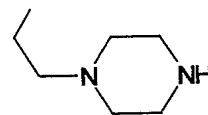
(7)



(8)



(9)



(10)

このような親水性基を有するRとしては、炭素数2～6、好ましくは2～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基にメトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの低級アルコキシカルボニル基、アセチル基、プロピオニル基などのアシル基、アミノ基、イミノ基などが結合した有機基、炭素数2～6のラクトン環、環状エーテル基、窒素含有脂環式基などの有機基が好ましい。

【0020】

本発明の高分子化合物におけるアルカリ可溶性部位(i)は、前述の非特許文献においても例示されているように、また、これまで提案されているKrFレジスト、ArFレジスト、F₂レジストから公知である。そのようなアルカリ可溶性部位とは、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、およびカルボキシル基等が挙げられ、特に限定されない。

本発明においては、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、およびカルボキシル基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。中でもアルコール性水酸基が、透明性が高く、また適度なアルカリ可溶性を有するため、好適である。なかでも、アルコール性水酸基に結合している炭素原子に隣接する炭素原子が、少なくとも一つのフッ素原子を有することを特徴とするアルコール性水酸基であることがさらに好ましい。

【0021】

前記アルコール性水酸基とは、単にヒドロキシル基であってもよいし、ヒドロキシ基を有するアルキルオキシ基、アルキルオキシアルキル基またはアルキル基のようなアルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有アルキル基等がであってもよい。該アルキルオキシ基、該アルキルオキシアルキル基または該アルキル基としては、低級アルキルオキシ基、低級アル

キルオキシ低級アルキル基、低級アルキル基が挙げられる。

【0022】

前記低級アルキルオキシ基としては、具体的には、メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基等が挙げられ、低級アルキルオキシ低級アルキル基としては、具体的には、メチルオキシメチル基、エチルオキシメチル基、プロピルオキシメチル基、ブチルオキシメチル基等が挙げられ、低級アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

【0023】

また、前記アルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有アルキル基における該アルキルオキシ基、該アルキルオキシアルキル基または該アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたものでもよい。好ましくは、前記アルコール性水酸基含有アルキルオキシ基またはアルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基におけるそれらのアルキルオキシ部の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたもの、前記アルコール性水酸基含有アルキル基では、そのアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたもの、すなわち、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有フルオロアルキル基が挙げられる。

【0024】

前記アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基としては、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基（2-ビス（トリフルオロメチル）-2-ヒドロキシーエチルオキシ基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基（3-ビス（トリフルオロメチル）-3-ヒドロキシプロピルオキシ基等が挙げられ、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基としては、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 基等が挙げられ、アルコール性水酸基含有フルオロアルキル基としては、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2-$ 基（2-ビス（トリフルオロメチル）-2-ヒドロキシーエチル基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基（3-ビス（トリフルオロメチル）-3-ヒドロキシプロピル基、等が挙げられる。

【0025】

前記フェノール性水酸基としては、例えば、安価で容易に入手できることから、ノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンなどに含まれるフェノール性水酸基などが挙げられる。これらの中で、ポリヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基は解像性に優れ、微細パターンに適しているので好ましい。

【0026】

前記カルボキシル基としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸のカルボキシル基が挙げられる。このエチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸などが挙げられる。これらの中で、安価で容易に入手できることから、アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

【0027】

本発明の高分子化合物のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算質量平均分子量は、特に限定するものではないが5000～80000、さらに好ましくは8000～50000とされる。また、分散度（ M_w/M_n ）は、1.0～5.0程度、好ましくは2.5以下である。

【0028】

本発明の高分子化合物は、前記アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、およびカルボキシル基を有する単量体単位から選ばれる少なくとも1種または2種以上の単位から構成することができ、従来公知のフォトレジスト組成物用高分子化合物の単位をさらに含んでいてもよいし、そのような高分子と混合して用いることもできる。

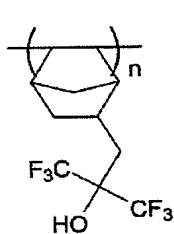
【0029】

本発明の高分子化合物に用いられる、前駆体であるアルカリ可溶性基（i）を有する高

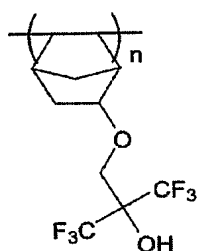
分子化合物としては、例えば、下記化学式(11)から(19)で示される、アルコール性水酸基に結合している炭素原子に隣接する炭素原子が、少なくとも一つのフッ素原子を有するアルコール性水酸基を有する化合物から誘導される単位を含む高分子化合物、また(20)で示されるヒドロキシシスチレン単位又は α -メチルヒドロキシシスチレン単位などのフェノール性水酸基を有する化合物から誘導される単位を含む高分子化合物、および(21)で示されるメタクリル酸又はアクリル酸等のカルボキシル基を有する化合物から誘導される単位を含む高分子化合物などを挙げることができる。

【0030】

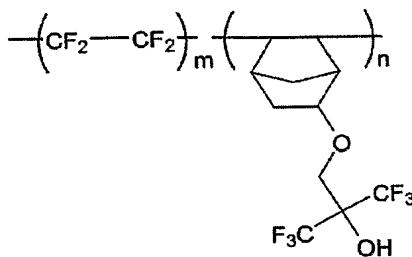
【化4】



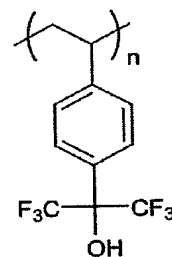
(11)



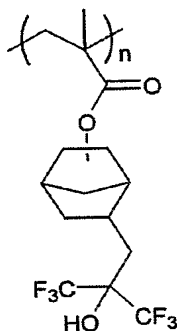
(12)



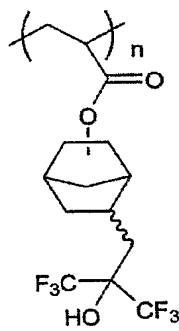
(13)



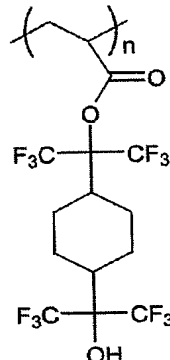
(14)



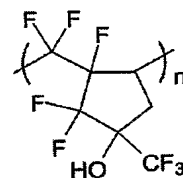
(15)



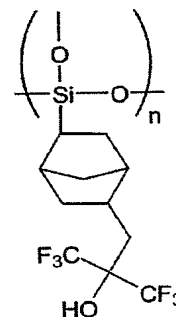
(16)



(17)



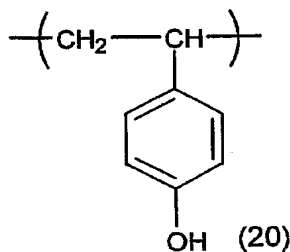
(18)



(19)

【0031】

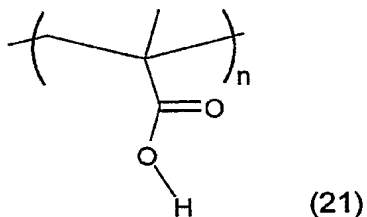
【化5】



(20)

【0032】

【化 6】



【0033】

本発明の高分子化合物における下記一般式(1)で表される酸解離性溶解抑制基は、アルコール性水酸基、カルボキシル基、およびフェノール性水酸基などから選択される少なくとも一つのアルカリ可溶性基(i)を有する公知の低分子化合物のアルカリ可溶性基(i)の水酸基の水素原子を置換すると溶解抑制剤として用いられるフォトレジスト組成物用低分子化合物として用いることができる。これらの低分子化合物は、それらの分子中のアルカリ可溶性基(i)が、上記一般式(1)で示される酸解離性溶解抑制基(ii)で保護されていることを特徴とする。該フォトレジスト組成物用低分子化合物を(C)酸解離性抑制剤として化学増幅型ポジ型レジストの系に用いると、露光前ではアルカリ現像への溶解抑制作用を示し、露光及びPEBプロセス後では脱保護によるアルカリ溶解性を発現し、露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化するため、高解像性の微細パターンを提供することができる。また、レジストパターンの膜べりが防止できる。また、導入された親水性基の効果によりレジストパターンの基板への密着性が向上し、アルカリ現像液への親和性向上により現像欠陥を低減することができる。

【0034】

前記酸解離性溶解抑制基(ii)は、本発明の高分子化合物におけるそれと同様であり、アルコール性水酸基、カルボキシル基、およびフェノール性水酸基などから選択される少なくとも一つのアルカリ可溶性基(i)を有する低分子化合物の、該アルカリ可溶性基(i)の水素原子を除いた酸素原子に結合している。

【0035】

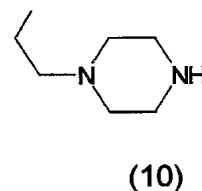
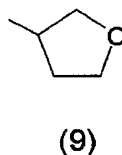
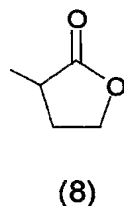
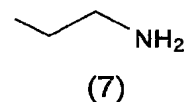
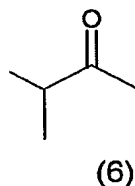
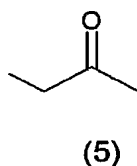
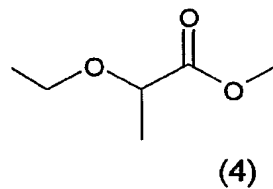
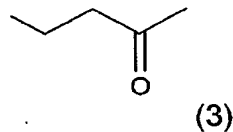
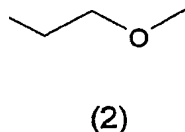
前記酸解離性溶解抑制基(ii)は、上記一般式(1)で表され、式中、親水性基としては、カルボニル基、エステル基、アルコール性水酸基、エーテル、イミノ基、アミノ基であることが好ましい。

【0036】

このような親水性基を有するRとしては、下記化学式(2)～(10)であらわされる基を挙げることができる。

【0037】

【化 7】



このような親水性基を有する R としては、炭素数 2～6、好ましくは 2～4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基にメトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの低級アルコキシカルボニル基、アセチル基、プロピオニル基などのアシル基、アミノ基、イミノ基などが結合した有機基、炭素数 2～6 のラクトン環、環状エーテル基、窒素含有脂環式基などの有機基が好ましい。

【0038】

該フォトレジスト組成物用低分子化合物におけるアルカリ可溶性部位 (i) は、これまでに提案されている KrF レジスト、ArF レジスト、F₂ レジストから公知である。そのようなアルカリ可溶性部位とは、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、およびカルボキシ基等が挙げられ、特に限定されない。

該フォトレジスト組成物用低分子化合物においては、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、およびカルボキシ基から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。中でもアルコール性水酸基が、透明性が高く、また適度なアルカリ可溶性を有するため、好適である。なかでも、アルコール性水酸基に結合している炭素原子に隣接する炭素原子が、少なくとも一つのフッ素原子を有することを特徴とするアルコール性水酸基であることがさらに好ましい。

【0039】

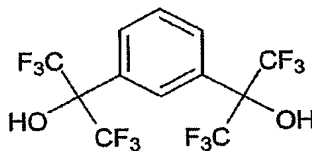
前記フォトレジスト組成物用低分子化合物としては、例えば、下記化学式 (22) から (23) で示される、アルコール性水酸基に結合している炭素原子に隣接する炭素原子が、少なくとも一つのフッ素原子を有することを特徴とするアルコール性水酸基を有する化合物、後述するカルボキシ基を有する化合物、および後述するフェノール性水酸基を有する化合物を挙げることができる。

【0040】

【化 8】



(22)



(23)

【0041】

前記カルボキシル基を有する化合物としては、化学増幅型レジストの溶解抑制剤前駆体として公知のコール酸、リトコール酸等の胆汁酸等が挙げられる。

前記フェノール性水酸基を有する化合物としては、非化学増幅型の g 線や i 線レジストにおける増感剤や耐熱性向上剤として知られている多価フェノール化合物を用いることができる。そのような多価フェノール化合物としては、例えば、次のようなものが挙げられる。

ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) メタン、2- (4-ヒドロキシフェニル) -2- (4'-ヒドロキシフェニル) プロパン、2- (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) -2- (2', 3', 4'-トリヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル) -4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) -3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) -4-ヒドロキシフェニルメタン、1- [1- (4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] -4- [1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の 4 核体などが挙げられる。

【0042】

本発明の特定の酸解離性溶解抑制基を有するフォトレジスト組成物用高分子化合物および低分子化合物は、ハロゲン原子を含有したエーテル化合物を出発物質とし、このハロゲン化メチルエーテル化合物を酸解離性溶解抑制基前駆体とし、これをまず合成し、これとアルカリ可溶性基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させて、得ることができる。

例えば、クロロメチルエーテル化合物を出発物質とし、それぞれアルコール水酸基、カルボキシル基、およびフェノール性水酸基から選択される少なくとも一つの置換基を有する高分子化合物および低分子化合物と反応することにより得ることができる。

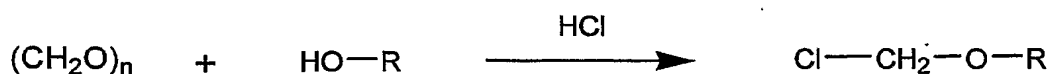
【0043】

前記クロロメチルエーテル化合物は、下記反応式に示す方法により合成することができる。すなわち、アルコール化合物にパラホルムアルデヒドを加え、該アルコール化合物に対し、2.0-3.0 当量の塩化水素ガスを吹き込み、塩酸酸性下、40-100℃にて

反応する。反応終了後、生成物を減圧蒸留することにより、目的のクロロメチルエーテル化合物を得ることができる。

【0044】

【化9】



【0045】

本発明の高分子化合物およびフォトレジスト組成物用低分子化合物のうち、前記フェノール性水酸基を保護した高分子化合物は、例えば、ポリヒドロキシスチレン樹脂（20）に前記ハロゲン化メチルエーテル化合物を反応させて得ることができる。フェノール性水酸基を有する低分子化合物も同様に相当する低分子多価フェノール化合物に前記ハロゲン化メチルエーテル化合物を反応させて得ることができる。

【0046】

本発明の高分子化合物およびフォトレジスト組成物用低分子化合物のうち、前記カルボキシル基を保護した高分子化合物は、例えば、前記ハロゲン化メチルエーテル化合物をアクリル酸又はメタクリル酸などの不飽和カルボン酸と反応させて得た不飽和カルボン酸エステルを一つのモノマーとし、これとアクリル酸又はメタクリル酸等のカルボキシル基を有する他のモノマーと重合することにより得ることができる。前記カルボキシル基を保護した低分子化合物も同様に相当する前記の胆汁酸等に前記ハロゲン化メチルエーテル化合物を反応させて得ることができる。

本発明の高分子化合物およびフォトレジスト組成物用低分子化合物のうち、前記アルコール性水酸基を保護した高分子化合物は、例えば、前記したフッ素アルコール含有又はアルコール含有ポリマーに前記ハロゲン化メチルエーテル化合物を反応させて得ることができる。アルコール性水酸基を有する低分子化合物も同様に相当するフッ素アルコール含有又はアルコール含有ポリマー低分子化合物に前記ハロゲン化メチルエーテル化合物を反応させて得ることができる。

【0047】

以上のようにして得られたハロゲン化メチルエーテル化合物をアルコール性水酸基、カルボキシル基、およびフェノール性水酸基などから選択される少なくとも一つのアルカリ可溶性基（i）を有する前記高分子化合物又は低分子化合物と反応させることにより、上記一般式（1）で示される酸解離性溶解抑止基（ii）で保護し本発明の高分子化合物およびフォトレジスト組成物用低分子化合物を得ることができる。

【0048】

本発明の第二発明にかかるフォトレジスト組成物は、少なくとも、酸の作用によりアルカリ溶解性が変化する基材樹脂成分（A）と、放射線の照射により酸を発生する酸発生剤（B）とを含有してなり、この基材樹脂成分（A）が、前述の高分子化合物であることを特徴とする。また、このフォトレジスト組成物は、さらに、酸解離性溶解抑制剤（C）として、前述のフォトレジスト組成物用低分子化合物を含有することができる。

このような高分子化合物を本発明の化学増幅型ポジ型レジストの系に用いると、該高分子化合物が上記一般式（1）で示される親水性の酸解離性基を有することにより、露光前ではアルカリ現像への溶解抑止作用を示し、露光及びPEBプロセス後では脱保護によるアルカリ溶解性を発現し、露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化するため、高解像性の微細パターンを提供することができる。また、レジストパターンの膜べりが防止できる。また、導入された親水性基の効果によりレジストパターンの基板への密着性が向上し、アルカリ現像液への親和性向上により現像欠陥を低減することができる。

また、このような低分子化合物を本発明の化学増幅型ポジ型レジストの系に用いると、該低分子化合物が上記一般式（1）で示される親水性の酸解離性基を有することにより、露光前ではアルカリ現像への溶解抑止作用を示し、露光及びPEBプロセス後では脱保護によるアルカリ溶解性を発現し、露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化するため

、高解像性の微細パターンを提供することができる。また、レジストパターンの膜べりが防止できる。また、導入された親水性基の効果によりレジストパターンの基板への密着性が向上し、アルカリ現像液への親和性向上により現像欠陥を低減することができる。

【0049】

前記酸解離性溶解抑制剤 (C) は、基材樹脂成分 (A) 100 質量部に対して通常 3 ~ 50 質量部、好ましくは 5 ~ 30 質量部の範囲で用いられる。この範囲より少ないと、解像性、パターンの形状改善効果が得られないし、多すぎても、解像性、パターンの形状改善効果が得られないし、感度が劣化したり、フォトレジスト塗布液の保存安定性が悪化する恐れがあるので、好ましくない。

【0050】

なお、本発明のフォトレジスト組成物に用いる酸発生剤 (B) としては、従来の化学増幅型レジスト組成物において使用されている公知の酸発生剤から特に限定せずに用いることができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ (ビススルホニル) ジアゾメタン類、ジアゾメタンニトロベンジルスルホネート類などのジアゾメタン系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。このようにいろいろな酸発生剤が提案されているが、特には、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル) フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル) ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩が好ましい。なかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするスルホニウム塩が適度な酸の強度とレジスト膜中での拡散性を有することから好ましい。この酸発生剤は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせてもよい。また、その配合量は、例えば樹脂成分 100 質量部に対し、0.5 ~ 30 質量部とされる。この範囲より少ないと潜像形成が不十分となるし、多いとレジスト組成物としての保存安定性を損なう恐れがある。

【0051】

前記フォトレジスト組成物には、必要に応じ、さらに含窒素化合物 (D) を含有することができる。化学増幅型レジスト組成物に含窒素化合物を酸拡散防止剤などとして少量配合することはすでに公知である。本発明においても、このような公知の含窒素化合物を添加することができる。そのような含窒素化合物としては、アミンやアンモニウム塩が挙げられる。

【0052】

前記アミンとしては、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミンなどの脂肪族第二級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、N, N-ジメチルプロピルアミン、N-エチル-N-メチルブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリデカニルアミン、トリドデシルアミン、トリテトラデカニルアミンなどの脂肪族第三級アミン (トリアルキルアミン、なお、上記における窒素に結合する 3 つのアルキル基は、同一でも異なってもよい。)、N, N-ジメチルモノエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N, N-ジエチルモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなどの第三級アルカノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N-エチル-N-メチルアニリン、N, N-ジメチルトリイジン、N-メチルジフェニルアミン、N-エチルジフェニルアミン、トリフェ

ニルアミンなどの芳香族第三級アミンなどを挙げることができる。

【0053】

前記アンモニウム塩としては、アンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン等の第4級アルキルアンモニウムイオンと乳酸のような水酸基を有する有機カルボン酸のイオンとの塩を挙げることができる。

これらの中でも、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリブタノールアミンなどの低級の第3級アルカノールアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリデカニルアミン、トリドデシルアミン、トリテトラデカニルアミンなど炭素数6以上15以下のトリアルキルアミンが微細なレジストパターンのトップ部分の膜減りの低減効果に優れることから、好ましい。

【0054】

前記含窒素化合物(D)は、基材樹脂成分(A)100質量部に対して通常0.01~5質量部の範囲で用いられる。この範囲より少ないと、露光により発生した酸の拡散抑止作用によるパターンの形状改善効果が得られないし、多すぎると、酸の拡散を過剰に抑止して、いわゆる露光感度が劣化させるので、好ましくない。

【0055】

また、本発明のフォトレジスト組成物においては、前記含窒素化合物(D)の添加による感度劣化防止等の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸またはリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有させることができる。

【0056】

前記有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

【0057】

前記リンのオキソ酸もしくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸またはそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。該有機カルボン酸またはリンのオキソ酸若しくはその誘導体成分は、樹脂成分(A)100質量部当たり0.01~5.0質量部の割合で用いられる。

【0058】

本発明のフォトレジスト組成物は、前記基材樹脂成分(A)、前記酸発生剤(B)、酸解離性溶解抑制剤(C)、および含窒素化合物(D)、さらに必要に応じて添加される任意成分を有機溶剤に溶解し、均一な溶液として用いられる。そのような有機溶剤としては、具体的には、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。中でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、乳酸エチル(EL)などが好ましい。

該有機溶剤の量はフォトレジスト膜を形成する上で基板等に塗布可能な濃度とされる。

【0059】

また、本発明のフォトリソレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えば、公知の溶解抑制剤、フォトリソレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

【0060】

本発明のレジストパターン形成方法は、このようなフォトリソレジスト組成物を用いて基板上にフォトリソレジスト膜を形成する工程、前記フォトリソレジスト膜を露光する工程、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含むことを特徴とする。

【0061】

本発明のフォトリソレジスト組成物は、通常のリソグラフィプロセスによりレジストパターンを形成する。そのような方法とは、まず、基板上にフォトリソレジスト組成物を回転塗布などにより塗布して、乾燥させレジスト膜を形成する。次いで、マスクパターンを介して選択的に露光し、又は電子線描画し、露光後加熱する。最後にアルカリ水溶液にて現像し、レジストパターンが形成できる。なお、さらにポストバーク処理を必要に応じて行ってもよい。光源としては、限定されるものではないが、300nm以下の遠紫外光、具体的にはKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極端紫外光）など、電子線、軟X線、X線などを使用することができる。特に、ArFエキシマレーザーおよびF₂エキシマレーザーが好ましい。

【0062】

その際の条件、すなわち、レジスト塗布の回転数、プレバーク温度、露光条件、露光後加熱条件、アルカリ現像条件も、これまで慣用的に行なわれている条件でよい。具体的には、回転数は約2000rpm程度、より具体的には1200～3500rpm程度であり、プレバーク温度は70～130℃の範囲であり、これによって、レジスト膜厚80～250nmを形成する。露光は、マスクを介して露光すればよい。選択的露光におけるマスクとしては、通常のバイナリーマスクや位相シフトマスクなど公知のを用いる。露光後加熱温度は90～140℃の範囲であり、アルカリ現像条件は、1～5重量% TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）現像液により、23℃にて、15～90秒間現像し、その後、水リンスを行う。

【実施例】

【0063】

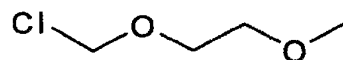
〔合成例〕 1-クロロメトキシ-2-メトキシエタンのアルカリ可溶性樹脂への導入

下記式（24）でしめされる1-クロロメトキシ-2-メトキシエタンを付加重合又はラジカル重合により合成された市販の下記式（25）又は（26）で表される樹脂1と樹脂2に導入し、本発明の高分子化合物である樹脂3から樹脂6を得た。

樹脂1から樹脂6は、下記化学式（25）から（30）で表される。これらの樹脂の化学的分析結果（重量平均分子量と分散度と酸解離性溶解抑制基の導入率）を表1に示した。

【0064】

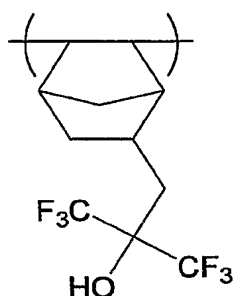
【化10】



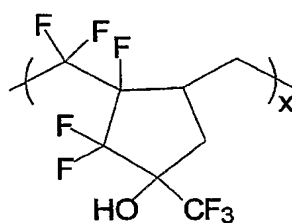
(24)

【0065】

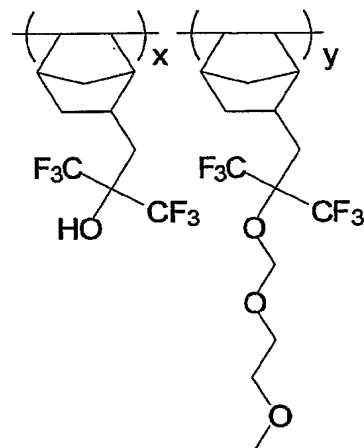
【化 11】



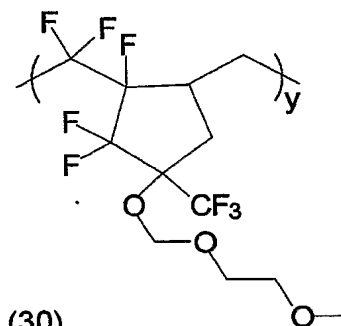
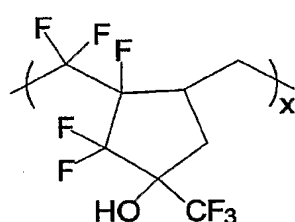
(25)



(26)



(27-29)



(30)

【0066】

[樹脂合成例 1]

10.0 g の樹脂 1 (25) を 100 mL のテトラヒドロフランに溶解し、水素化ナトリウム 0.48 g を加えた。室温で溶液系が均一になるまで攪拌した後、1.36 g の 1-クロロメトキシ-2-メトキシエタン化合物 (24) を滴下した。室温で 12 時間攪拌した後、析出した塩を濾別した。得られた濾液を 1 L の水に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥後、テトラヒドロフランに溶解させ 1 L のメタノール：純水 (80：20) の混合物に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥を行い白色な粉体樹脂を得た。この樹脂を樹脂 3 (27) とする。

【0067】

[樹脂合成例 2]

5.4 g の樹脂 1 (25) を 70 mL のテトラヒドロフランに溶解し、水素化ナトリウム 0.14 g を加えた。室温で溶液系が均一になるまで攪拌した後、0.75 g の 1-クロロメトキシ-2-メトキシエタン化合物 (24) を滴下した。室温で 12 時間攪拌した後、析出した塩を濾別した。得られた濾液を 1 L の水に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥後、テトラヒドロフランに溶解させ 1 L のメタノール：純水 (80：20) の混合物に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥を行い白色な粉体樹脂を得た。この樹脂を樹脂 4 (28) とする。

【0068】

[樹脂合成例 3]

5.4 g の樹脂 1 (25) を 70 mL のテトラヒドロフランに溶解し、水素化ナトリウム 0.05 g を加えた。室温で溶液系が均一になるまで攪拌した後、0.24 g の 1-ク

クロロメトキシ-2-メトキシエタン化合物(24)を滴下した。室温で12時間攪拌した後、析出した塩を濾別した。得られた濾液を1Lの水に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥後、テトラヒドロフランに溶解させ1Lのメタノール：純水(80：20)の混合物に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥を行い白色な粉体樹脂を得た。この樹脂を樹脂5(29)とする。

【0069】

[樹脂合成例4]

6.0gの樹脂2(26)を200mLのテトラヒドロフランに溶解し、水素化ナトリウム0.29gを加えた。室温で溶液系が均一になるまで攪拌した後、1.15gの化合物1-クロロメトキシ-2-メトキシエタン(24)を滴下した。室温で12時間攪拌した後、析出した塩を濾別した。得られた濾液を1Lの水に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥後、テトラヒドロフランに溶解させ1Lのメタノール：純水(80：20)の混合物に滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥を行い白色な粉体樹脂を得た。この樹脂を樹脂6(30)とする。

【0070】

【表1】

表1 樹脂1-樹脂6の物性値

	分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)	組成比 (x/y)
樹脂1	8500	—	—
樹脂2	10900	—	—
樹脂3	9000	1.67	0.8/0.2
樹脂4	8890	1.69	0.89/0.11
樹脂5	9440	1.71	0.96/0.04
樹脂6	15000	2.0	0.9/0.1

【0071】

[実施例1] ポジ型フォトレジストの露光解像性の確認

有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、シップレー社製)を、スピンナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃で90秒間焼成して乾燥させることにより、82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、後述するポジ型フォトレジスト組成物を、スピンナーを用いて上記有機反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で110℃、90秒間プレバークし、乾燥することにより、膜厚200nmのレジスト層を形成した。ついで、ArF露光装置NSR-S302(ニコン社製;NA(開口数)=0.60,2/3輪帯)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、マスクパターン(6%透過率ハーフトーンマスク)を介して選択的に照射した。そして、90℃、60秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間バドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥して、レジストパターンを形成した。

その結果、120nmのラインアンドスペースパターンが得られ、パターン形状は矩形性を示した。このときの露光量は14mJであった。

【0072】

ポジ型フォトレジストの組成:

ポジ型フォトレジスト用組成物は、以下に示す酸発生剤、クエンチャー、および溶剤を用いて調製した。

樹脂 3 (27)	100 重量部
酸発生剤: トリフェニルスルホニウム・パーフルオロブタンスルホネート (TPS-PFBS)	2.0 重量部
クエンチャー (含窒素化合物): トリイソプロパノールアミン	0.2 重量部
有機溶剤: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)	1250 重量部

【0073】

以上の露光解像性評価により、本発明の高分子化合物の1例である樹脂3を含有するポジ型フォトレジスト用組成物(実施例1)により、120nmのラインアンドスペースパターンが得られ、パターン形状は矩形性を示すことが明らかとなった。このときの露光量は14mJであった。

【0074】

樹脂3と同様に、表1の樹脂4から6を含有するポジ型フォトレジスト用組成物においても、120nmのラインアンドスペースパターンが得られ、パターン形状は矩形性を示した。

【産業上の利用可能性】

【0075】

以上のように、本発明の高分子化合物は、化学増幅型ポジレジストの系において露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化するため、パターンの膜べりが少なく、高解像性の微細パターン形成に有用であり、特に、KrF、ArFおよびF₂露光用の微細パターン形成に適している。

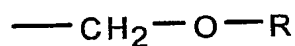
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、化学増幅型ポジレジストの系において露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化する高分子化合物、高解像性の微細パターン形成を形成できる、該高分子化合物を含有してなるフォトリジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 アルカリ可溶性基 (i) として、アルコール性水酸基、カルボキシ基、およびフェノール性水酸基から選択されるいずれか一つの置換基が、下記一般式 (1)

【化 1】



(1)

(式中、Rは炭素数20以下であり、少なくとも1種以上の親水性基を有する有機基を表す。) で示される酸解離性溶解抑止基 (ii) で保護されていることを特徴とする高分子化合物を用い、本発明のフォトリジスト組成物およびレジストパターン形成方法を構成する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 4 5 5 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社